

Discussion. Final atomic coordinates and selected interatomic distances are presented in Tables 1 and 2.* The crystal structure for Nb₅Sn₂Ga viewed along the *c* axis is shown in Fig. 1.

The structure of the title compound is essentially as described for Nb₅Sn₂Si (Horyn & Lukaszewicz, 1970). They are isostructural with W₅Si₃ (Aronsson, 1955), and Sn atoms occupy 8(*h*) positions in both compounds.

The authors are greatly indebted to Professor H. Takei (The University of Tokyo) for encouragement.

* Lists of structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 51465 (3 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

They are also grateful for the assistance of K. Motai and Dr Y. Watanabe.

References

- ARONSSON, B. (1955). *Acta Chem. Scand.* **9**, 1107–1110.
 COPPENS, P., GURU ROW, T. N., LEUNG, P., STEVENS, E. D., BECKER, P. J. & YANG, Y. W. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 63–72.
 HORYN, R. & LUKASZEWICZ, K. (1970). *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **18**, 59–64.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 80, 82, 85, 149–150. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1972). *LSAM. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Centrosymmetric Crystal Structures*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku (Rep. Inst. Phys. Chem. Res., in Japanese)*, **55**, 69–77.
 SHISHIDO, T., TOYOTA, N. & TAKEI, H. (1986). *Jpn J. Appl. Phys.* **25**, 1600–1601.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 350–353

Structure du Sulfure de Thulium et de Potassium K₂Tm_{23,33}S₃₆

PAR P. LEMOINE, A. TOMAS, D. CARRÉ, T. VOVAN ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200,
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris-Luxembourg, 4 Avenue de l'Observatoire,
 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 15 février 1988, accepté le 30 septembre 1988)

Abstract. $M_r = 5174.25$, hexagonal, $P6_3/m$, $a = 20.899$ (3), $c = 3.863$ (3) Å, $V = 1461$ (1) Å³, $Z = 1$, $D_m(293\text{ K}) = 5.7$ (1), $D_x = 5.87$ (2) Mg m⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 376$ mm⁻¹, $F(000) = 2224$, $T = 293$ K, $R = 0.049$ for 1041 independent reflections. The Tm^{III} atoms have sixfold octahedral coordination (Tm–S: 2.57 to 2.79 Å) and sevenfold prismatic coordination (Tm–S: 2.77 to 2.98 Å). However, this second site is partially occupied by thulium. Large channels around the threefold and sixfold axes are, respectively, occupied by potassium and empty.

Introduction. Dans le cadre d'une étude générale des sulfures ternaires de terres rares et de métaux de transition, nous avons projeté de déterminer la structure des composés de type ZnL₂S₄ ($L = \text{Lu, Yb, Tm, Er}$) mis en évidence par Yim, Fan & Stofko (1973). A partir d'un diagramme de poudre effectué aux neutrons, Vollebregt & IJdo (1982) ont montré que la structure du composé ZnLu₂S₄ était de type olivine. Dans le but de confirmer ce résultat, nous avons décidé de résoudre la structure de ZnTm₂S₄ par diffraction de rayons X sur

monocristal. Or, malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pu obtenir cette phase sous forme de monocristal. De plus, dans des essais de cristallisation utilisant KBr comme fondant, nous avons trouvé des mélanges de ZnS et d'un nouveau composé, de formule K₂Tm_{23,33}S₃₆. Ce dernier possédait une structure cristalline originale que nous avons décidé de résoudre.

Partie expérimentale. Préparation. Un mélange de ZnS et de Tm₂S₃ est préalablement chauffé à 1223 K pendant une semaine dans un tube scellé sous vide. L'examen du diagramme de poudre correspondant montre que le produit obtenu a une structure apparentée au type olivine, précédemment décrit par Vollebregt & IJdo (1982). Dans le but de faciliter l'obtention de monocristaux, la préparation est alors recuite à 1223 K dans une ampoule scellée sous vide en présence de KBr. Après une semaine de chauffage, le tube contient, en plus de cristaux blancs de ZnS disposés à son extrémité la plus froide, des aiguilles jaunes mélangées à du KBr. Après lavage à l'eau, ces dernières sont isolées. Une étude à la microsonde de Castaing, effectuée sur 12

points de l'échantillon, révèle l'absence de zinc et la présence de potassium et conduit à une formule proche de $K_2Tm_{23}S_{36}$. Nous avons vérifié par une autre méthode de préparation que cette phase peut s'obtenir sans faire intervenir le sulfure de zinc. Un mélange de $23,33Tm_2O_3 + 2K_2CO_3$, placé dans une nacelle en carbone vitreux, est chauffé pendant deux heures à 973 K, puis 5 min à 1473 K, dans un four à induction sous atmosphère d'hydrogène sulfuré, puis refroidi brutalement. Des mesures à la microsonde de Castaing effectuées dans les mêmes conditions que précédemment conduisent à une formule similaire.

Monocristal utilisé: aiguille jaune allongée selon l'axe c , $200 \times 80 \times 35 \mu m$, masse volumique D_m mesurée par pycnométrie. Quinze réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille ($11,6^\circ \leq \theta \leq 24,4^\circ$). 2055 réflexions indépendantes enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex; $(\sin\theta)/\lambda < 0,65 \text{ \AA}^{-1}$; $0 \leq h \leq 27$, $0 \leq k \leq 27$, $0 \leq l \leq 6$; balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. 1041 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$ et $F_{obs} > 50$ sont conservées; l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I est déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type σ_i sur la variation des réflexions de référence par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; réflexions de contrôle (002; 900) vérifiées toutes les 50 mesures, $\sigma_1 = 0,025$. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et mises

à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; faciès du cristal obtenu à l'aide du programme *FACIES* (Rigoult, Tomas & Guidi Morosini, 1979); correction d'absorption réalisée au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), max. et min. du facteur de transmission respectivement de 0,14 et 0,09. Résolution de la structure par les méthodes directes à l'aide du programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1970). Affinement des positions atomiques et des paramètres d'agitation thermique à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971) (affinements basés sur F). Facteurs de diffusion des atomes donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Nous fondant sur l'observation des facteurs d'agitation thermique et des environnements des atomes, nous attribuons 4 sites dans l'unité asymétrique au thulium et le site $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ ($\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$) au potassium. La valeur relativement élevée du facteur d'agitation thermique de Tm(1) ($2,45 \text{ \AA}^2$) par rapport à celui des autres atomes de thulium (moyenne $1,45 \text{ \AA}^2$) nous conduit à libérer son facteur d'occupation. Après quelques cycles d'affinement portant sur les coordonnées, le facteur d'agitation thermique et le facteur d'occupation du thulium, ces deux derniers paramètres ne variant pas simultanément dans le même cycle, le facteur d'occupation de Tm(1) se fixe à la valeur 0,889 et le facteur R à 0,098 pour l'ensemble des 1041 réflexions. Dans un deuxième temps, la libre variation simultanée des facteurs d'occupation et d'agitation thermique du

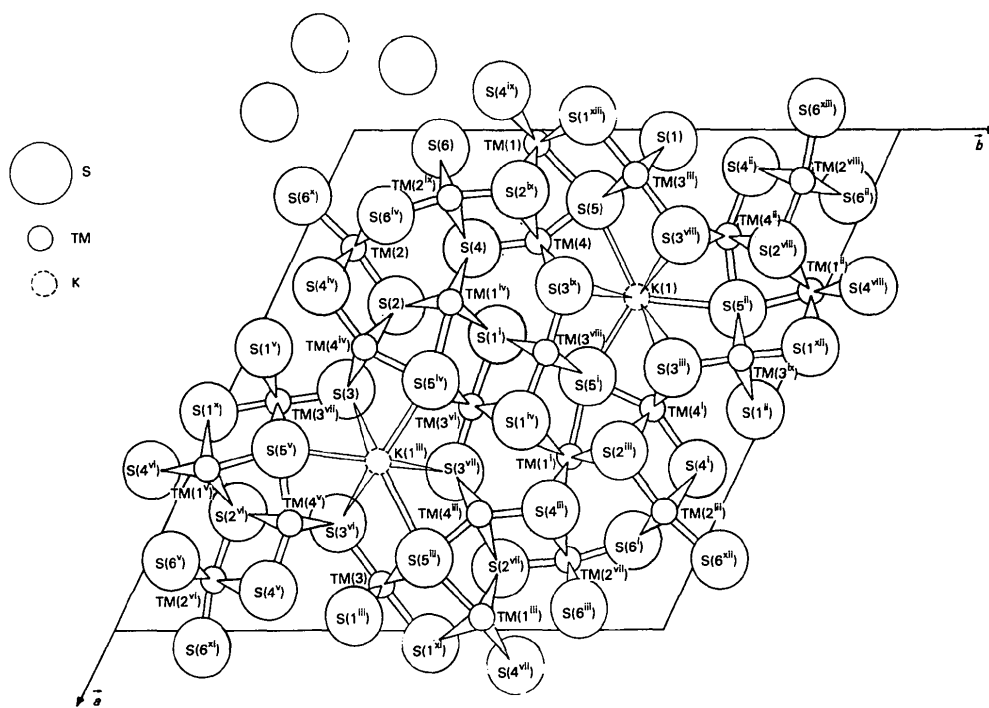


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

thulium ne montre ni un écart significatif par rapport aux valeurs précédentes, ni une baisse conséquente du facteur R . Cette répartition conduit à la formule $K_2Tm_{23,33}S_{36}$, en accord avec les résultats de la microsonde de Castaing.

Un affinement général faisant intervenir les facteurs d'agitation thermique anisotrope, aboutit, après correction du phénomène d'extinction secondaire d'après la méthode de Becker & Coppens (1974), à un facteur R de 0,049 pour 1041 réflexions indépendantes, $wR = 0,065$, $w = 1$, $(A/\sigma)_{\max} = 0,015$, $\Delta\rho_{\max} = (2,95; -1,99) e \text{ \AA}^{-3}$.

Discussion. La Fig. 1 représente une projection de la structure parallèlement à l'axe c . Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées et les facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes.* Dans le Tableau 2 ont été relevées les distances métal-soufre.

Les sites octaédriques 2, 3 et 4 sont occupés par du thulium trivalent. La moyenne des distances Tm-S indiquées dans le Tableau 2 (2,68 Å) correspond à celle obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques [Tm³⁺(VI)-S²⁻ = 2,72 Å d'après Shannon (1976)] et sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans le composé CdTm₂S₄ (Tomas, Vovan, Guittard, Flahaut & Guymont, 1985) soit 2,687 Å.

Le site 1 du thulium est prismatique à base triangulaire et fait intervenir une septième liaison Tm-S dans son plan équatorial. Comme on l'observe fréquemment, cette liaison équatoriale est plus longue que les 6 liaisons dirigées vers les sommets du prisme. Par ailleurs, la moyenne des longueurs de ces 6 liaisons, 2,83 Å, est supérieure à celles observées dans les octaédres. Deux raisons peuvent être invoquées. D'une part, les liaisons prismatiques sont toujours plus longues que les liaisons octaédriques formées par les mêmes éléments [cas de Lu dans Ce₄Lu₁₁S₂₂ (Rodier & Vovan, 1975) et de Yb dans CeYb₃S₆ (Rodier & Vovan, 1974)]. D'autre part, ce site, partiellement lacunaire (0,889 Tm), présente une plus faible cohésion que les sites totalement occupés.

L'atome de potassium situé sur le site 5 se trouve exactement au centre d'un prisme droit à base équilatérale et à coordinence 9. Les distances K-S (Tableau 2) sont en bon accord avec la somme des rayons ioniques [K⁺(IX)-S²⁻ = 3,39 Å d'après Shannon (1976)] et comparables aux distances observées dans le composé In₅KS₈ (Carré & Pardo, 1983) comprises entre 3,27 et 3,36 Å.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51449: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²) avec leurs écarts-type entre parenthèses*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

		x	y	z	B_{eq}
Site 1	Tm(1)	0,0213 (1)	0,3463 (1)	0,25	2,16 (9)
Site 2	Tm(2)	0,23367 (9)	0,10159 (9)	0,25	1,44 (5)
Site 3	Tm(3)	0,90210 (8)	0,4471 (1)	0,25	1,36 (4)
Site 4	Tm(4)	0,2263 (1)	0,4366 (1)	0,25	1,50 (5)
Site 5	K(1)	0,33333	0,66667	0,25	3,15 (71)
	S(1)	0,0242 (5)	0,5843 (5)	0,25	1,66 (22)
	S(2)	0,3564 (5)	0,2356 (5)	0,25	1,48 (22)
	S(3)	0,5204 (5)	0,2100 (5)	0,25	1,57 (21)
	S(4)	0,2391 (5)	0,3136 (5)	0,25	1,36 (18)
	S(5)	0,1446 (6)	0,5025 (6)	0,25	1,80 (23)
	S(6)	0,0388 (7)	0,177 (2)	0,25	6,59 (78)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et écarts-type entre parenthèses*

Site 1			
Tm(1)-S(2 ^{ix})	2,767 (7) × 2		
Tm(1)-S(1 ⁱⁱⁱ)	2,849 (8) × 2		⟨Tm(1)-S⟩ = 2,83 (8)
Tm(1)-S(4 ^{ix})	2,877 (7) × 2		
Tm(1)-S(5)	2,980 (11)		
Site 2			
Tm(2)-S(6 ^{ix})	2,575 (10) × 2		
Tm(2)-S(6 ^{ix})	2,597 (13)		⟨Tm(2)-S⟩ = 2,669 (10)
Tm(2)-S(2)	2,690 (10)		
Tm(2)-S(4 ^{ix})	2,790 (7) × 2		
Site 3			
Tm(3)-S(5 ⁱⁱⁱ)	2,611 (7) × 2		
Tm(3)-S(3 ^{ix})	2,639 (9)		⟨Tm(3)-S⟩ = 2,679 (9)
Tm(3)-S(1 ⁱⁱⁱ)	2,722 (10)		
Tm(3)-S(1 ^{ix})	2,748 (8) × 2		
Site 4			
Tm(4)-S(3 ^{ix})	2,610 (7) × 2		
Tm(4)-S(5)	2,676 (10)		⟨Tm(4)-S⟩ = 2,694 (8)
Tm(4)-S(4)	2,716 (9)		
Tm(4)-S(2 ^{ix})	2,776 (7) × 2		
Site 5			
K(1)-S(3)	3,440 (8) × 6		
K(1)-S(5)	3,714 (11) × 3		

Code de symétrie: (Nul) x, y, z ; (i) $1-x, 1+x-y, z$; (ii) $y-x, 1-x, z$; (iii) $1-x, 1-y, z+\frac{1}{2}$; (iv) $y, y-x, z+\frac{1}{2}$; (v) $1+x-y, x, z+\frac{1}{2}$; (vi) $1-y, x-y, z$; (vii) $1+y-x, 1-x, z$; (viii) $y, 1+y-x, z+\frac{1}{2}$; (ix) $x-y, x, z+\frac{1}{2}$; (x) $y-x, -x, z$; (xi) $1+x, y, z$; (xii) $1+x-y, 1+x, z+\frac{1}{2}$; (xiii) $-x, 1-y, z+\frac{1}{2}$.

Une particularité de cette structure réside dans la présence de canaux vides parallèles à l'axe c et centrés sur l'origine. Cette cavité est délimitée par les atomes de soufre S(6). Ces atomes, moins liés que les autres, ont un facteur d'agitation thermique ($B_{\text{eq}} = 6,59 \text{ \AA}^2$) nettement plus élevé que celui des autres atomes de soufre de la structure ($B_{\text{moyen}} = 1,57 \text{ \AA}^2$). Le rayon des canaux, défini par la distance de l'atome de soufre S(6) à l'axe Oz , est égal à 3,73 Å. Il apparaît également que, du fait de la différence importante existant entre leurs rayons ioniques [$r_{K^+}(IX) = 1,55 \text{ \AA}$ et $r_{Tm^{3+}}(VI) = 0,88 \text{ \AA}$], les atomes de potassium ne peuvent partager les sites

octaédriques et prismatiques des atomes de thulium, ces derniers occupant des sites prismatiques propres. Ce comportement se retrouve avec les composés KLS_2 ($L = La$ à Yb) (Ballestracci, 1965) dans lesquels le potassium occupe des sites octaédriques distincts de ceux des atomes de terres rares.

Références

BALLESTRACCI, R. (1965). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **88**, 207–210.
 BECKER, P. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 CARRÉ, D. & PARDO, M. P. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 822–824.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 587–590.
 RODIER, N. & VOVAN, T. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, pp. 817–820.
 RODIER, N. & VOVAN, T. (1975). *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.* **98**, 30–35.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 TOMAS, A., VOVAN, T., GUITTARD, M., FLAHAUT, J. & GUYMONT, M. (1985). *Mater. Res. Bull.* **20**, 1027–1030.
 VOLLEBREGT, H. A. & IJDO, D. J. W. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2442–2444.
 YIM, W. M., FAN, A. K. & STOFKO, E. J. (1973). *J. Electrochem. Soc.* **120**, 441–446.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 353–356

Structure of Tetrapotassium Trisilver Heptanitrite and Potassium Silver Dinitrite Hemihydrate

BY YUKO OKAMURA, MAKOTO ISHIHARA, SHIGERU OHBA AND YOSHIHIKO SAITO

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, Hiyoshi 3, Kohoku-ku, Yokohama 223, Japan

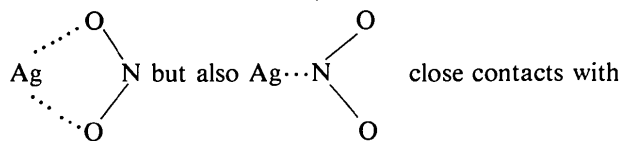
(Received 1 June 1988; accepted 29 September 1988)

Abstract. $Ag_3K_4(NO_2)_7$ (I), $M_r = 802.0$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 11.370$ (4), $b = 11.010$ (3), $c = 14.091$ (3) Å, $V = 1764.0$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.02$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 4.29$ mm⁻¹, $F(000) = 1512$, $T = 297$ (1) K, final $R = 0.088$ for 1555 observed unique reflections. $AgK(NO_2)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (II), $M_r = 248.0$, orthorhombic, $Cmca$, $a = 25.715$ (6), $b = 12.857$ (3), $c = 6.787$ (2) Å, $V = 2243.9$ (9) Å³, $Z = 16$, $D_m = 2.91$ (1), $D_x = 2.94$ Mg m⁻³, $\mu = 4.24$ mm⁻¹, $F(000) = 1872$, $T = 298$ (1) K, final $R = 0.071$ for 683 observed unique reflections. Rather high R values are attributable to the disordered structures. In (I) Ag^+ ions are disordered and in (I) and (II) NO_2^- ions exhibit novel positional disorder, where the positions of the O atoms are fixed and the N atom has two alternative positions.

The preference of a chelate ring formation of NO_2^- with Ag^+ was confirmed, suggesting that $Ag \cdots O$ attractive interaction is stronger than $Ag \cdots N$. One of the nitrite ions in (I) bridges among three Ag^+ cations. K^+ ions are coordinated by seven to eight O atoms.

Introduction. The pale yellow color of $AgNO_2$, $Ag_2Li(NO_2)_3$ and $AgNa(NO_2)_2$ crystals is due to the perturbation of NO_2^- by Ag^+ ions (Yamashita &

Azumi, 1984). In these crystals there exist not only



the Ag^+ ion lying nearly on the NO_2 plane. The temperature dependence of the structure of $AgNa(NO_2)_2$ (Ishihara, Ohba, Saito & Shiozaki, 1987) showed that $Ag \cdots O_2N$ attraction is stronger than $Ag \cdots NO_2$.

The structures of the title double salts were determined to study further the interactions between NO_2^- and Ag^+ ions. The unit cell constants and systematic absences of (II) have already been reported by Nardelli, Cavalca & Braibanti (1952).

Experimental. Crystals of (I) and (II) were grown from aqueous solution in different concentrations. (I): Pale yellow plate-like crystals grown from *ca* 22% KNO_2 aqueous solution saturated with $AgNO_2$, slightly hygroscopic. Spherically ground crystal of diameter 0.44 (2) mm. Rigaku AFC-5 four-circle diffractometer, graphite monochromator. Laue group mmm , systematic absences $0kl$ with k odd and $h0l$ with $h+l$